Ueber

Arsenwasserstoffgas

und über eine

Methode zur quantitativen Bestimmung

des

Arsens.

Inaugural - Dissertation

der

philosophischen Facultät der Universität

Rostock

vorgelegt

von

A. Bernstein

aus Berditchew, in Russland.

Berlin, 1870.

Druck von M. Driesner, Klosterstrasse 13.

Das Arsen, das Gift par excellence, ist auch das par excellence untersuchte Gift. Die so grosse Häufigkeit der Selbstvergiftungen und Giftmorde mit diesem Körper*) wird aber bei weitem übertroffen von der Zahllosigkeit der Untersuchungen und Beobachtungen, welche die chemischen Metamorphosen und physiologischen Wirkungen dieses Giftes zum Gegenstande haben. In Folge dessen ist bis nun eine solche Fülle von Thatsachen zu Tage gefördert worden, dass man in Betreff der Methoden zur sichern Ermittelung auch ganz geringer Mengen dieses Giftes die Acten als geschlossen ansehen kann. Aber wenn auch die Methoden zum qualitativen Nachweis kleiner Quantitäten des Arsens einen so hohen Grad von Genauigkeit und Sicherheit erreicht haben, sind die Wege zur quantitativen Bestimmung dieses Giftes, in gerichtlichen Fällen, minder gut gebahnt.

Dass eine Ermittelung der Menge des Giftes bei gerichtlichen Untersuchungen anzurathen, ja oft erforderlich ist, braucht nicht erst des Beweises. Otto (Ausmittelung der Gifte. 1867. S. 3) sagt: „Auch die Menge des Gifts bestimmt man, wenn möglich, der Richter legt grosses Gewicht auf diese Bestimmung.“ Dragendorff (Gerichtlich-chemische Ermittelung von Giften. St. Petersb. 1868. S. 7) redet von Fällen, wo eine quantitative chemische Untersuchung „unbedingt verlangt werden muss“, obwohl „die Zuverlässigkeit des so erlangten Resultates immer keine unbedingte ist“, und Sonnenschein (Handbuch der gerichtlichen Chemie. Berlin 1869. S. 149): „Es ist empfehlenswerth, das As stets quantitativ zu bestimmen,

*) Nach der London medical gazette sind von den 543 in den Jahren 1837 und 1838 in England verübten Giftmorden und Vergiftungen, 184 mit Arsenik geschehen. (Buchner's Repertor. f. d. Pharmac. II. Reihe. 21. 278.) — Von den in Frankreich von 1825—1849 wegen Vergiftungen unter Anklage gestellten 1029 Personen wurden 532 vertheilt, und zwar das angewandte Gift fast nur Arsenik, nämlich 71,02 Proc. (Sonnenschein, Handb. der gerichtl. Chemie. 1869. 21.) — „Während unserm zweijährigen Wirken als Gerichts-Chemiker,“ sagt Dr. E. Schäfer in Gratz, „waren unter zwanzig Vergiftungsfällen — dreizehn Arsenikvergiftungen.“ (Journal f. prakt. Chemie. Bd. 82. S. 110. 1861.) — In neurer Zeit dagegen fängt das moderne Cyankalium an, dem Arsenik stark Concurrenz zu machen.

welches sich auch nach der von mir empfohlenen Verfahrungsweise mit der qualitativen Analyse sehr leicht vereinigen lässt; am besten als arseniksaure Amm.-Magnesia, wenn sehr geringe Mengen vorhanden sind.“ Berzelius (Jahresbericht No. 17. S. 175, auch in Pogg. Annal. Bd. 42. S. 160. 1837) in seinen Bemerkungen über den Marsh'schen Apparat, bei Erwähnung seiner Methode: Arsenwasserstoffgas über mit Wasserstoffgas reducirtes und in einer engen Glasröhre glühendes Kupfer zu leiten, sagt dagegen: „Als ich den Versuch mit einem Centigramm arseniger Säure anstellte, wurden ungefähr zwei Drittel des darin enthaltenen Arseniks, verbunden mit Kupfer, erhalten. Hieraus erhellt, dass diese Probe, wenn sie auch nicht zur quantitativen Bestimmung anwendbar ist, doch alle Aufmerksamkeit als eine qualitative verdient, und mehr bedarf es nicht in allen gerichtlich-medicinischen Fällen.“ Wöhler äussert sich (in seiner Mineral-Analyse in Beispielen 1861. S. 232): „Nur in seltenen Fällen mag es der Behörde von Wichtigkeit sein, die Quantität des in einer Leiche u. dgl. aufgefundenen Arseniks dem Gewichte nach kennen zu lernen. Eine solche Gewichtsbestimmung wird immer nur relativ bleiben, da es unmöglich ist, aus allen Theilen einer ganzen Leiche die gesammte Arsenikmenge auszuziehen und zur Gewichtsbestimmung darzustellen.“ In solchen Fällen empfiehlt er, eine etwa zwei Zoll lange, eng gewickelte Spirale von feinem Kupferblech in die Glasröhre zu stecken, mit der Röhre genau zu wägen, und dieselbe an zwei Stellen, in der Nähe der Gasentwickelungsflasche, zur Bildung eines Arsenspiegels und an der Stelle, wo das Kupfer liegt, behufs Ueberführung desselben in Arsenikkupfer, zu erhitzen. Die Gewichtszunahme der Röhre giebt dann die Arsenikmenge an.

Gewöhnlich geschieht jedoch die Gewichtsbestimmung des Arsens entweder als Schwefelarsen (Otto, Fresenius), oder als arsensaure Ammon-Magnesia; es als Arsenspiegel im Marsh'schen Apparate zu bestimmen, ist nur innerhalb gewisser Grenzen der vorhandenen Menge der Substanz ausführbar, aber selbst bei „grosser Sorgfalt“ erhält man auf diesem Wege ein Minus von 8 Proc. (Otto.)

Was die quantitative Ermittelung des Arsens in Form des Sulfids betrifft, so sind die damit verknüpften Uebelstände dem Chemiker bekannt. Nicht allein die durch Schwefelwasserstoff nur langsam vor sich gehende Zersetzung und Ausfällung der Arsensäure — in welcher Form man doch gewöhnlich bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen das Arsen erhält — sondern auch die leichte Zersetzbarkeit des Sulfids beim Aussüssen, beim Auflösen auf dem Filter und darauf folgendem Eindampfen auf dem Wasserbade, macht die Wahl dieser Verbindung nicht räthlich. Auch die oft angewandte Methode, den Arsenik als Ammonium-Magnesium-Arsenat zu bestimmen, zeigt 1) in der nicht völligen Unlöslichkeit dieses Salzes in der Aussüssflüssigkeit, eine Fehlerquelle, die um so

grösser wird, je kleiner die zu bestimmende Menge ist, und 2) läuft man Gefahr, wenn man die Langwierigkeit des Trocknens bei 100 Grad vermeiden will, durch schnelleres Erhitzen behufs Verflüchtigung des Ammoniaks ehe es reducirend auf die $As_2 O_5$ wirken kann, auch Arsenik zu verflüchtigen*). Diese Uebelstände waren es hauptsächlich, welche Bödecker**) veranlassten, die Bestimmung der Arsensäure durch Titrirung mittelst salpetersaurer Uranlösung zu empfehlen — eine Methode, die den Vorzug vor allen andern bisher bekannten maassanalytischen Bestimmungen des Arsens verdienen dürfte. Für gerichtliche Untersuchungen ist sie aber, abgesehen von anderen Umständen, aus dem Grunde nicht anwendbar, weil mit der Abnahme der zu bestimmenden Arsensäure-Menge auch die Genauigkeit des Resultates abnimmt. Bödecker wandte bei seinen Bestimmungen 125 Mgr. arseniger Säure an — eine Menge, die man in gerichtlichen Fällen nicht immer unter Händen hat ***).

Die mit genannten Methoden verbundenen Umständlichkeiten und Ungenauigkeiten zu umgehen und eine für die quantitative Bestimmung des in Rede stehenden Körpers wünschenswerthe Genauigkeit zu erzielen, war die Veranlassung zu meinen hier weiter unten dargelegten Untersuchungen — Untersuchungen, welche eine präcisere Methode zur Ermittelung minimaler Arsenikmengen zum Resultate haben. Das Verfahren besteht, um es mit ein Paar Worten zu sagen, darin: Die Sauerstoff-Verbindungen des Arsens in Arsenwasserstoffgas überzuführen, dieses durch Silberlösung zu zersetzen und die dabei resultirende arsenige Säure zu titriren.

Bevor ich jedoch zur ausführlichen Darlegung meiner Versuche schreite, will ich eine mir angenehme Pflicht erfüllen, Herrn Professor Dr. Franz Schulze, in dessen Laboratorium ich diese Arbeit ausgeführt habe, meinen herzlichsten Dank zu sagen, nicht nur dafür, dass derselbe meine Aufmerksamkeit auf diesen Gegenstand gelenkt, sondern auch hauptsächlich für seinen gütigen Rath, mit welchem er mich im Verlaufe meiner Untersuchungen unterstützt hat.

---

*) Siehe darüber Rose, in Fresenius Zeitschr. f. analyt. Chemie. I. S. 418 (1862) und Wittstein, daselbst II. S. 19 (1863).

**) Annal. d. Chemie und Pharm. Bd. 117. S. 199 (1861).

***) In der Praxis des Giftmords und der Selbstvergiftung wird gewöhnlich die Maximaldosis des Giftes weit überschritten, allein selten scheidet der Gerichts-Chemiker solche, verhältnissmässig grosse Quantitäten aus den einzelnen Theilen der Leiche ab, und noch seltener findet er grössere Mengen, wie sie z. B Sonnenschein (a. a. O. S. 119) aus den Untersuchungsobjecten zweier Selbstvergiftungen erhalten, nämlich einmal 12,35 Gran, in einem andern Falle 44,4 Gran. Der Fall dagegen, den der Apotheker Wittrin (im Archiv der Pharmacie 1853. S. 117) aus seiner Praxis mittheilt, wo er im Magen eines Vergifteten („höchst wahrscheinlich Selbstvergiftung") 125 Gran arseniger Säure gefunden hat, ist gerade ein Unicum (?).

Die Reaction der Lösungen der sogenannten edlen Metalle, namentlich die des Silbermitrats auf Arsenwasserstoffgas ist schon vor circa 30 Jahren constatirt worden *) — zu einer Zeit, wo die Anwendbarkeit des Marsh'schen Apparats in Frage gestellt war. Kurze Zeit, nachdem Marsh seine Methode veröffentlicht hatte **) und Berzelius in seinem Jahresbericht (No. 17) dessen „ungeschickte" Anwendung des Arsenikwasserstoffgases zur Entdeckung des Arseniks dahin abänderte, dass er den As H_3, beim Durchstreichen durch die Röhre, erhitzte, machte Liebig***) auf die höchst nachtheiligen Täuschungen aufmerksam, denen man sich beim Marsh'schen Verfahren aussetzte, wenn sich in der auf Arsenik zu prüfenden Flüssigkeit, fremde Metalle befinden (z. B. Eisen, Antimon), weil man in solchem Falle, bei Gegenwart von Salzsäure (Eisenchlorür etc.) ein Gas erhält, dessen Flamme an einer Porzellanfläche ebenfalls einen schwarzen Anflug absetzt, nämlich in Folge davon, dass äusserst feine Tröpfchen aus den Auflösungen mit fortgerissen werden. Worauf Liebig aufmerksam machte, wurde durch die Entdeckung Thompson's †) und von diesem unabhängig durch die von Pfaff in Kiel bestätigt. Beide hatten das dem Arsen — in der Bildungsweise, dem Verhalten beim Erhitzen etc. entsprechende Antimonwasserstoffgas entdeckt; letzterer Chemiker zufällig ††), indem er Brechweinstein, welcher aus reinen Materialien bereitet war, „auf einen etwaigen Hinterhalt von weissem Arsenik" im Marsh'schen Apparate prüfte und Spiegel und Flecken wie beim Arsenikwassergas, nur weniger glänzend, erhielt †††). Diese Entdeckungen mussten in der ersten Zeit von der Anwendung des Marsh'schen Apparates abhalten, und vergleichende Untersuchungen über As H_3 und Sb H_3, sowie die Aufsuchung zuverlässiger Methoden zur Ermittelung des Arseniks anrathen. Eine grosse Rührigkeit entstand unter den Chemikern Ende der dreissiger bis gegen Ende der

*) Ich sage: vor 30 Jahren, da ich an die weiter unten zu erwähnende Untersuchungen Simons's denke; aus der Notiz in Gmelin's Handb. d. Chemie. V. Aufl. II. 681. „Aus den Salzen des Silbers, Goldes, Platins und Rhodiums fällt das Arsenwasserstoffgas diese Metalle, während arsenige Säure gelöst bleibt. Soubeiran" und der erst darauf folgenden Erwähnung einer darauf bezüglichen Angabe von Simon, schliesse ich aber, dass Soubeiran schon vor Simon Versuche in dieser Richtung angestellt habe. Ich konnte aber die Arbeit Soubeiran's nicht auffinden.

**) October 1836. Im Edinb. philos. Journ. T. XXI p. 229.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 23. 217 ff. und Jour. für prakt. Chemie XI. 247 (1836).

†) Lond. and Edinb. philos. Magaz. 1837 p. 353. Auch im Journ f. prakt. Chemie XI. 369.

††) Pogg. Ann. 42. 339 (1837).

†††) Das Antimonwasserstoffgas wurde zwar schon vor Serullas erhalten; allein da er es immer für Arsenikwasserstoffgas hielt, so zog er daraus den Schluss, dass alles Antimon arsenikhaltig sei. Buchner jur. in Buchn. Repert. für die Pharmacie 63. 246 (1838).

vierziger Jahre unseres Jahrhunderts. Die Fülle und Mannigfaltigkeit der Angaben über Arsenikwasserstoffgas in Gmelins Handbuch der Chemie (1853) ist ein beredter Beweis für diese Rührsamkeit. Ein noch eclatanterer Beleg für die grosse Aufmerksamkeit, welche dem As H_3 von Seiten der damaligen Chemiker zu Theil geworden, ist eine Bemerkung im Pharmaceut. Centralblatt (vom Jahre 1841, S. 877), also erst 5 Jahre nach dem Bekanntwerden der Marsh'schen Probe, wo es von derselben heisst: „Diese nun fast zum Ueberdruss besprochene Methode.“ Ausserdem ist hierbei zu berücksichtigen, dass der berühmte Process Lafarge in jene Zeit fiel.

Von den Arbeiten, unternommen um das Verhalten des Arsen- und Antimonwasserstoffgases zu erforschen und sich von der Marsh'schen Methode zu emancipiren, ist zuerst die Abhandlung von J. F. Simon anzuführen*). Er untersuchte das Verhalten der beiden genannten Gase gegen verschiedene Reagentien, darunter auch gegen die Lösung des salpetersauren Silbers. Er sagt darüber (a. a. O. S. 567): „Salpetersaures Silber wirkt sehr zersetzend auf Antimonwasserstoffgas, wenn man dieses durch seine Auflösung leitet. Alles Antimon wird zurückgehalten; es zeigt sich bald eine schwarze Trübung und dann ein sammtschwarzer Niederschlag. Die darüber stehende klare Flüssigkeit enthält kein Antimon. Der schwarze Niederschlag löst sich in Chlorwasserstoffsäure mit Hinterlassung von Hornsilber; die Chlorwasserstoffsäure enthält Antimon (Antimonsilber). — Arsenikwasserstoffgas verhält sich ganz wie Antimonwasserstoffgas. Der hierbei sich bildende Niederschlag ist reines Silber ohne Beimengung von Arsenik (durch das Löthrohr und durch Auflösen in Salpetersäure und vorsichtiges Sättigen mit Ammoniak geprüft). Die über dem schwarzen Niederschlag stehende klare Flüssigkeit enthält arsenigsaures Silber gelöst, was sich leicht durch Ammoniak fällen lässt.“

Nach Simon ist in Bezug auf die Anwendung der Silberlösung zur Zersetzung des Arsenwasserstoffgases Lassaigne zu erwähnen. Seine Methode ist eine der fünf, auf die Bildung und Zersetzung des As H_3 beruhenden, welche Gmelin (a. a. O. S. 684) aufzählt. Im Pharmac. Centralblatt **) heisst es darüber: „Lassaigne hat vorgeschlagen, dass Arsenikwasserstoffgas nicht zu verbrennen, sondern durch salpetersaur. Silberlösung zu leiten; es wird metallisches Silber abgeschieden und das Arsen vollständig als arsenige Säure in der Flüssigkeit zurückgehalten. Zuletzt fällt man das unzersetzte Silbersalz durch Salzsäure und weist nun die arsenige Säure in der Lösung mit Bequemlichkeit nach. — Die Commission ***) bestätigt

*) Pogg. Annal. 42. 563 (1837).

**) No. 49 von 1841; aus Annales de Chim. et de Phys. Trois Série II. 159 ff.

***) Die von der franz. Akademie ernannte „Commission de l'arsenic“, bestehend aus Boussingault, Dumas, Regnault und Thénard.

die Richtigkeit dieser Angabe; nur hüte man sich, nicht schon die blosse Trübung oder Fällung des Silbersalzes durch das Gas als hinreichenden Beweis für Arsen anzusehen. Eine solche wird z. B. im Sonnenlichte auch durch Kohlenwasserstoff, selbst reinem Wasserstoff, ferner jedenfalls durch Anwesenheit von etwas Schwefel etc. erzeugt. Die Methode ist besonders gut, um bei verdünnter Flüssigkeit, die man nicht concentriren darf, alles Arsen in einer leicht nachweisbaren Form in einer geringen Menge von Flüssigkeit zu vereinigen."

Neben dem salpetersaur. Silber ist von den edlen Metallen das Quecksilberchlorid *) und das Goldchlorid zu beachten, wegen der grossen Leichtigkeit, mit der sie das Arsenwasserstoffgas zersetzen. Namentlich das Goldchlorid, dem Jaquelain den Vorzug giebt. Bei dieser Arsenikprobe **), welche empfindlicher und zuverlässiger sein soll als alle andern, erhält man das As, in Gestalt von arseniger Säure aufgelöst, wieder, während Gold fällt. In gerichtlichen Fällen soll man also das Arsenwasserstoffgas in Goldchlorid leiten, den etwaigen Goldüberschuss durch schweflige Säure ausfällen, aufkochen, filtriren und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandeln.

Ich habe diesen Vorschlag von Jacquelain erwähnt, weil es noch nicht festgestellt ist, ob das Silber- oder das Goldsalz grössere Empfindlichkeit gegen die gasförmige Wasserstoffverbindung des Arsens besitzt. Ich werde jedoch später zeigen, dass ich durch einige Versuche beim Silbernitrat eine Empfindlichkeit constatirt habe, die nicht besser gewünscht und kaum von einer andern Salzlösung übertroffen werden kann. — Otto ***) sagt: „Dass eine Goldchloridlösung noch Vorzüge vor der Silberlösung habe, wie Lassaigne behauptet, glaube ich nicht; ich habe gesehen, dass eine saure Goldlösung durch ein Gas nicht mehr getrübt wurde, welches eine Silberlösung noch deutlich dunkel färbte. Jedenfalls wird also die Goldlösung völlig neutral sein müssen." Auch Dragendorff †) bemerkt: „Leitet man ein im Marsh'schen Apparate erhaltenes Wasserstoffgas in eine Lösung von Goldchlorid, so wird letzteres Salz reducirt, falls Arsenwasserstoff zugegen. Die Reaction erfolgt indessen nur sehr langsam und beträchtliche Mengen von Arsenwasserstoff entweichen, wenigstens nach meiner Erfahrung unzersetzt."

Dagegen sind die Fachmänner über die grosse Empfindlichkeit des $AgNO_3$ gegen AsH_3 einer Meinung und diese Salzlösung wird daher zum Nachweis von Spuren dieses Gases oft — immer aber

---

*) H. Rose. Pogg. Ann. 51. 423.

**) Comptes rendus 2 Janv. 1843. p. 28. — Journ. f. prakt. Chemie 29. 184 (1843).

***) Ausführl. Lehrb. d. annorg. Chemie. 4. Aufl. und Anleitung zur Ausmittelung der Gifte. 3. Aufl. S. 82.

†) A. a. O. S. 55.

nur neben dem Marsh'schen Apparat — gebraucht und empfohlen. Dragendorff (a. a. O.) lässt, um die Anwesenheit des Arsens zu erkennen, das zu Anfang des Versuchs aus dem Marsh'schen Apparat tretende Gas, so lange es noch mit atmosphärischer Luft gemengt ist, auf ein mit Silbernitrat-Lösung benetztes Stück schwedischen Filterpapiers strömen. Duflos *) modificirt den Marsh-schen Apparat dahin, dass er die Gasentbindungsflasche mit einem dreifach-tubulirten Kautschuckstopfen schliesst, in welchem ausser der Trichterröhre zum Einfüllen des Flüssigkeitsgemisches und der Reductionsröhre, noch eine, zweimal rechtwinklich nach unten gebogene Gasausführungsröhre steckt, deren nach abwärts gehender, äusserer Schenkel in ein Gefäss mit verdünnter Höllensteinlösung taucht. Die Reductionsröhre ist mit einem Hahn, kurz nach der Biegung ausserhalb der Flasche, versehen. Beim Beginn des Versuches wird der Hahn geschlossen, das Gas, mit Luft gemengt, strömt durch die Silberlösung: bei Gegenwart von As. entsteht Reduction des Silbers und zugleich erhält man, bei offengehaltenem Hahne, Spiegel, Flammenfärbung und Flecken vermittelst der Reductionsröhre. Otto (Ausmit. d. Gifte S. 69) empfiehlt, nachdem man in gerichtlich-chemischen Fällen mit dem Marsch'schen Apparate eine hinreichende Anzahl von Arsen-Spiegel und Flecken erhalten hat, um die letzten Antheile Arsen zu gewinnen, das Gas in eine Lösung von salpeters. Silber tretn zu lassen. Es verfolgt dann die Zersetzung jeder Spur des Arsenwasserstoffgases.

Ueber die reducirende Wirkung der Silberlösung gegen AsH_3 habe ich einige Versuche angestellt, speciell um den Grad der Empfindlichkeit dieser Probe mit demjenigen welchen Otto (a. o. O. S. 74) am Berzelius-Marsh'schen Verfahren constatirt, zu vergleichen. Ich brachte in ein Probirgläschen 1 Mgr. arseniger Säure, in Auflösung, mit arsenikfreiem Zink und verdünnter Schwefelsäure zusammen, setzte einen lockern Propfen von Baumwolle hinein und bedeckte die Mündung mit einem mit Silberlösung getränkten Stückchen schwedischen Filterpapieres. Schon nach 5 Minuten entstand ein tiefschwarzer Fleck auf der Innenseite des Papiers. $^1/_{10}$ Mgr., nämlich 10 C. C. einer Lösung, erhalten durch Verdünnen eines C. C. einer 5 Grm. As_2O_3 im Liter enthaltenden Solution auf 500 C. C., ebenso wie die vorige Menge behandelt, gab nach 5—10 Minuten ebenfalls einen solchen Fleck. $^1/_{100}$ Mig. (1 C. C.) gab nach 10 Minuten eine Bräunung und nach $^3/_4$ Stunden einen sehr deutlichen, kastanienbraunen Fleck, worin braunschwarze Stellen zu unterscheiden waren. Selbst ein Zweihundertstel Mgr. ergab nach Verlauf einer Stunde eine Reaction, natürlich weniger scharf, aber unverkennbar. Das Silbersalz übertrifft daher die Marsh'sche Probe bedeutend an Empfindlichkeit und umsomehr als man bei Ersterer viel weniger Zeit

*) Die Prüfung chemischer Gifte. Breslau 1867. S. 85.

zur Erreichung einer gleich deutlichen Reaction wie bei Letzterer nöthig hat.

Ist es nun nach Bishergesagtem zweifellos, dass die Höllensteinlösung ein vorzügliches Mittel ist, um das Arsen aus seiner gasigen Wasserstoffverbindung in fassbare Form überzuführen, so ist die nächste und Hauptfrage die: ob die im Gasentwickelungsapparat mit Zink und Schwefnlsäure zusammengebrachte Säure des Arsens auch vollständig zu $As H_3$ reducirt wird, oder mit andern Worten: erhält man in der Silberlösung über dem Niederschlag von reducirtem Silber alles angewandte Arsen in Form von arseniger Säure, respection wieviel davon wieder?

Ob die von Odling*) gebrachte Formel:

$6 Ag NO_3 + 3 H_2O + H_3 As = 6 HNO_3 + H_3 As O_3 + 6 Ag$

und die im Gmelin (a. a. O. S, 681) befindliche, nach früheren Altemgewichten:

$6 (AgO NO_5) + As H_3 = 6 Ag + As O_3 + 3 HO + 6 NO_5$ auf quantitativen Versuchen basirt, oder ob diese Gleichungen auf theoretischem Wege und bloss nach der qualitativen Ermittelung des Stoffumsatzes, welcher bei diesem chemischen Processe stattfindet, entstanden sind, ist mir nicht bekannt. Man muss aber das Letztere annehmen, wenn man bei Gmelin (a. a. O.) gleich nachher liest: Das niederfallende Silber hält eine Spur Arsen und wenn man namentlich die Bemerkungen, welche F. Mohr**) bei der Mittheilung seiner Versuche mit dem Marsh'schen Apparate (1837) machte, berücksichtigt. Er sagt: „Die Zinkrollen (welche schon einmal zur Entwickelung des $As H_3$ dienten) wurden mit reichlich darüber fliessenden Wasser gewaschen und in denselben Apparat mit neuer reiner Säure übergossen. Das entzündete Gas brannte noch blau, zeigte einen bedeutenden Arsenikgehalt. Selbst als nochmal reine Säure daranf gegossen wurde, blieben sehr starke Reactionen auf Arsenik, und es geht daraus hervor, dass man zur Anstelluug des Versuches Zink anwenden muss, welches noch nie zum gleichen Zweck gedient hat" und ferner: „Arzeniksäure und Zink entwickeln sogleich Arsenikwasserstoffgas und das Zink überzieht sich mit einer schwarzen pulverigen Schicht, die sich leicht abkratzen lässt und Arsenik enthält." Wenn sich nun auch gegen die obige Angabe Mohr's das einwenden lässt, was Fresenius***) auf Rieckher's Behauptung in Bezug auf die Unschädlichkeit der Salpetersäure im Marsh'schen Apparate, entgegnet, nämlich, dass das einmal abgeschiedene Arsen und feste Wasserstoffarsen mit später sich entwickelndem Wasserstoffgas kein Arsenwasserstoffgas mehr liefert — so ist damit zu-

*) Handbuch d. Chemie. Deutsch von Oppenheim 1865. I. 336.

**) Pharmac. Centralbltt. Octob. 1837. Nr. 42. S. 656; aus den Annal. der Pharmac. XXIII. 217.

***) Zeitschr. f. analyt. Chemie II. 389.

gleich bestätigt, dass nicht alle Säure des Arsens in Arsenwasserstoffgas übergeführt und dies mit der Silberlösung einen Ausfall an arseniger Säure ergeben wird. Auch in dem hier oft angezogenen trefflichen Werke von Dragendorff findet sich eine hierauf bezügliche Note, welche lautet: Ich glaube nicht, dass absolut alles Arsen bei einem solchen Versuche (Marsh) in Form von gasförmigen Arsenwasserstoffgas abgeschieden wird. Lässt man selbst tagelang die Wasserstoffentwickelung anhalten und bringt man auch die Lösung in sehr kleinen Portionen in den Apparat, so findet man doch in einem vorgelegten Gefässe mit einer Lösung von salpetersauer. Silberoxyd nicht alles Arsen wieder, trotzdem man leicht den Versuch so leiten kann, dass kein Arsenwasserstoff unabsorbirt durch die Flüssigkeit geht. Es scheint vorläufig bei diesem Verfahren das Mitentstehen von festem Arsen asserstoff sich nicht völlig vermeiden zu lassen."

Ich gestehe, trotz allem Suchen hat es mir lange Zeit nicht gelingen wollen, eine Bestätigung für die mir unabweisbare Annahme: es müssen über diese Reaction mit Silberlösung quantitativ-analytische Belege zu finden sein, zu erhalten. Endlich fand ich einen quantitativen Versuch in dieser Richtung im Archiv der Pharmacie;*) er rührt von Lassaigne her. Es heisst daselbst unter Anderm: „Man kann auf diese Weise (nämlich durch Einleiten des aus arseniger Säure im Marsh'schen Apparat erlaltenen Arsenikwasserstoffgases in Silberlösung) allen Arsenik erhalten, welcher im gasförmigen Zustande in dem Marsh'schen Apparat entwickelt wird, während man nach der gewöhnlichen Methode, dem Verbrennen des Gasstromes und Verdichten des Arsendampfes auf der Porcellanscheibe viel verliert". . . . „In dem Werke von Graham. Elements of Chemistry ist zwar auch angegeben, dass man durch salpetersaur. Silber das Arsenwasserstoffgas, welches man mittelst des Marsh'schen Apparats entwickelt, absorbiren lassen könnte, wobei sich Silberarseniür bilden soll, welches in einer offenen Röhre erhitzt ein Sublimat von Arsenichtsäure geben würde. Hier sind aber die Producte der Operation offenbar verkannt, und ganz anders als der Versuch sie in der Wirklichkeit ergiebt. Herr Simon bemerkt dagegen ganz richtig, dass bei der Reaction des Arsenwasserstoffgases auf salpetersaures Silber Arsenichtsäure sich bilde, die in der Flüssigkeit gelöst bleibe, während reines Silber gefällt werde; indessen, wie sorgfältig man auch operirt, das Silber enthält in diesem Falle stets Spuren von Arsenik". . . . „Ein anderer bemerkenswerther Versuch, den ich anstellte, betraf das Verhalten der Auflösung des salpetersauren Silberoxyds gegen Antimonwasserstoff. Das Verhalten des Antimonwasserstoffs gegen salpetersaur. Silber ist, nach den

*) Bd. 27. (2. Reihe) S. 224 (1841). Dem Journal de Chimie médic. 2. Sér. VI. entnommen. Ich konnte mir leider diesen Band nicht verschaffen

interessanten Versuchen von Simon, von dem des Arsenwasserstoffs so sehr verschieden, dass wir mittelst dieses Salzes beide Gase, die zugleich aus dem Marsh'schen Apparate entwickelt werden, auf eine evidente Weise charakterisiren können. — Eine Auflösung von 3 Centigrm. krystallisirten Brechweinstein und 3 Centigrm. Arsenichtsäure in Decilit. Wasser wurde in einen Marsh'schen Apparat gebracht. Das Gas wurde in salpetersaure Silberauflösung geleitet. Es bildete sich ein flockiger Niederschlag, welcher getrocknet 0,140 Grm. wog und durch Erhitzen mit Salpetersäure sich zum Theil auflöste, indem ein weisses Pulver von Antimonichtsäure zurückblieb, welches man leicht durch Wiederauflösen in Chlorwasserstoffsäure und Fällen durch Wasser und Schwefelwasserstoff erkannte. — Die Auflösung des salpetersauren Silbers, welche zur Absorption beider Gase gedient hatte, wurde durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt uud die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit mit Reagentien geprüft. Mit Schwefelwasserstoff und den Alkalisulfhydraten gab sie einen gelben in Ammoniak löslichen Niederschlag;*) mit schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak einen blassgrünen Niederschlag. In einem gewogenen Schälchen zur Trockne verdunstet, gab sie einen weissen sauren zerfliesslichen Rückstand, der in der neutralen Auflösung des salpeters. Silbers einen ziegelrothen Niederschlag bewirkte. Die Menge der Arsensäure, die hier erhalten war, wog 0,020 Grm., entspricht mithin 0,017 Grm. Arsenichtsäure. Da nun in diesem Versuche mit 0,030 Grm. Arsenichtsäure operirt und aus dem entwickelten Gase 0,017 wieder erhalten waren, so muss man schliessen, dass 0,013 Grm. der Arsenichtsäure reducirt und nebst dem Zink in dem Apparate verblieben waren. — Es ergiebt sich aus diesen Versuch, dass man mittelst des Marsh'schen Apparates und einer Auflösung von salpetersaurem Silber auch eine kleine Quantität eines Antimonpräparates erkennen kann, wenn solches dem Arsenik beigemischt sein sollte; der unter diesen Umständen gebildete Niederschlag enthält Silber, Antimon und eine sehr kleine Menge Arsenik.

---

*) Lassaigne nahm, wie man sieht, den so entstandenen gelben Niederschlag für reines Arsensulfid an, ebenso behauptete Simon (oben Seite 7), dass Antimonwasserstoffgas durch Silberlösung vollständig zu Antimonsilber zersetzt wird und die darüber stehende, klare Flüssigkeit kein Antimon enthält — eine Behauptung, die sich durch neure Untersuchungen nicht bestätigt hat. J. M. Scherer bemerkt in dem Artikel: Nachweisung des Arsens in den Antimon- und andern chemischen Präparaten (Fresenius Zeitschr. f. analyt. Chem. III. 203 [1863]): „Wohl wird fast alles Antimon, welches in Form von Antimonwasserstoff auf die Lösung des salpetersauren Silberoxyds wirkt, als Antimonsilber gefällt, stets aber geht ein geringer Theil in Lösung über. Man würde sich daher bedeutend irren, wenn man den Niederschlag ohne Weiteres als Schwefelarsen ansehen würde, welchen man nach dem Abfiltriren des Antimonsilbers, und nach dem Ausfällen des überschüssigen Silbers durch Salzsäure, beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff erhält". — Otto (Ausmitt. d. Gifte 1867. S. 82) dagegen sagt: „Die (vom Antimonsilber) abfiltrirte Flüssigkeit enthält auch nicht die geringste Spur von Antimon."

Die eigentliche Menge des Arseniks findet sich in der Auflösung als Arsenichtsäure neben dem Ueberschusse des angewandten salpeters. Silberoxyds, Die Menge des Arseniks, welche sich unter den oben angeführten Umständen in dem Marsh'schen Apparate entwickelt, beträgt ohngefähr $^2/_3$ des angewandten, der übrige Theil wird zu Metall reducirt und bleibt dem Rückstande der Zinksolution beigemengt. Dieses Resultat ergiebt, dass man mittelst des Marsh'schen Apparates nur einen Theil des Arseniks erhält, der in einer verdächtigen Flüssigkeit enthalten sein könnte. Wenn man daher mit Flüssigkeiten operirt, die sehr kleine Mengen Arsenik enthalten, so ist gewiss das Verfahren vorzuziehen, nach welchem man eine grössere Quantität des Metalls erhält, um die Charaktere desselben festsetzen zu können.“ Lassaigne zieht also die Zersetzung des As H_3 durch Silberlösung aus dem Grunde der Anwendung der Marsh'schen Probe vor, weil man bei ersterem Verfahren eine grössere Quantität vom Zersetzungsproducte des einmal entstandenen Arsenwasserstoffgases gewinnt, als bei letzterem, wo die Verdichtung des As eine unvollständige ist — in beiden Fällen aber die Menge des beim Zink in der Entbindungsflasche zurückbleibenden reducirten Arsens sich gleich bleibt. Dass Lassaigne dabei auch die Nützlichkeit seines Verfahrens behufs Unterscheidung und Trennung des Arsens vom Antimon betont, ist die nothwendige Folge seiner Erkenntniss des Verhaltens der Höllensteinlösung gegen die beiden in Rede stehenden Gasarten. Wenn nun Otto*) meint: „Es ist sehr überflüssig zu sagen, dass das früher so wichtige abweichende Verhalten der Silberlösung gegen Arsenwasserstoffgas und Antimonwasserstoffgas, jetzt ebenfalls die Bedeutung verloren hat. Man betrachte desshalb das Einleiten des Gases in die Silberlösung nur als Nebensache, denke nicht eher daran dies zu thun, als bis man Spiegel und Flecken hinreichend erhalten“ — so geht er von der Ansicht der Vortrefflichkeit des bewährten Verfahrens von Meyer aus, das Antimon als antimonsaures Natron aus der auf As zu prüfenden Flüssigkeit zu beseitigen. Der Umstand, das man dann doch im Marsh'schen Apparate Verlust an Substanz erleidet, scheint Otto — und mit Recht — bei der qualitativen Ermittelung nicht von Bedeutung zu sein; dieses Manco wird aber von Belang, wenn es die quantitative Feststellung des Giftes gilt. Hat man aber in solchen Fällen das Antimon beseitigt, so drängt sich dann die Anwendbarkeit der Silberlösung auf, sowohl wegen der Leichtigkeit und Vollständigkeit mit der sie das Arsenwasserstoffgas zersetzt und somit wegen der Nettigkeit der ganzen Operation, als auch wegen des Umstandes, dass man dabei die leicht zu handhabende Verbindung des Arsens — die arsenige Säure — vollständig gewinnt — vorausgesetzt nämlich, dass man ein Mittel gefunden, die in Arbeit genommene Arsenmenge ohne Verlust in

*) Ausmittelung d. Gift. S. 82.

dieser Verbindung in der Silberlösung zu erhalten. Ein solches Mittel zu finden, war der Zweck — es gefunden zu haben, das Resultat meiner folgenden Untersuchungen.

Bei meinen Versuchen wandte ich nachstehende Lösungen an:

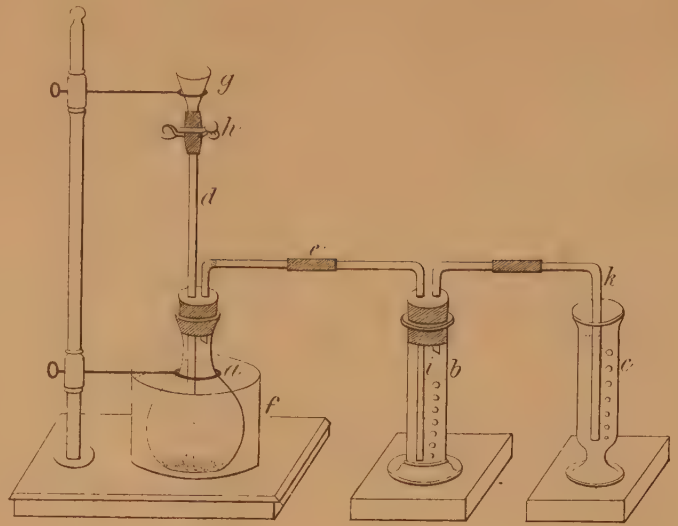
1) Solution von reiner, glasiger, mit Kalilauge *) aufgelöster arseniger Säure; im Liter 5 Grm., in 10 C. C. also 0,05 Grm. $As_2 O_3$ enthaltend.
2) Silberlösung, hergestellt durch Auflösen von reinem Höllenstein im 6fachen Gewichte Wasser.
3) Verdünnte Chamäleonlösung, circa 4 Grm. reines, krystallisirtes Kaliumpermanganat im Liter.
4) Oxalsäurelösung, bereitet aus genau 2 Grm. reiner, krystallisirter Oxalsäure im Liter Wasser; 10 C. C. enthielten sonach 0,02 Grm. Oxalsäure.

Ausser diesen Lösungen wandte ich an: arsenfreies Zink, reine Schwefelsäure, gewöhnlich 1 : 8 verdünnt, und reine officinelle Salpetersäure. Der Apparat, dessen ich mich bediente, und den ich A. nennen will, wird durch nebenstehende Figur veranschaulicht. In dem Kolben a. brachte ich das Zink (auf 10 C. C. der obigen $As_2 O_3$ Lösung gewöhnlich 12 Grm.) und setzte den doppelt durchbohrten Kautschuckstopfen mit seinen beiden Gasröhren ein. (In der Gasausführungsröhre ist innen an der Biegung etwas Baumwolle, behufs Aufsaugung etwa übergerissener Flüssigkeit, eingeschoben.) Dann wurde in b. 5 C. C. und in c. circa 2,5 C. C. der Silberlösung gebracht, mit Wasser verdünnt (b. bis zu 1, c. bis zu $^3/_4$ Zoll vor der Mündung), b. mit dem die Gasröhren haltenden Stopfen fest verschlossen und dieselben mit gut anschliessenden Gummischläuchen verbunden So vorgerichtet und nachdem das Kölbchen a. sich auf die Temperatur der dasselbe im Gefässe f. umgebenden Substanz (Schnee, kaltes Wasser etc.) abgekühlt hatte, wurden die Röhren von a. und b. mittelst e. verbunden und durch die bis fast auf den Boden des Kölbchens reichende Röhre d., welche durch einen Gummischlauch sammt Quetschhahn h. mit dem Trichter g. verbunden ist, die abgemessene Menge der $As_2 O_3$ Lösung (bei der Mehrzahl der Versuche 10 C. C. = 0,05 Grm.) hineingegeben, ein paar Mal mit Wasser nachgespült, ein wenig der verdünnten Schwefelsäure (1 : 8) nachgegossen und der Quetschhahn geschlossen. Es begann alsbald eine Gasentwickelung, wobei beginnende Bräunung in b. den Eintritt von Arsenwasserstoffgas signalisirte.

Hierzu will ich Folgendes bemerken. Wo es gilt aus einer

---

*) Den kohlensauren Alkalien vorzuziehen, da diese im Apparat gleich anfangs eine zu heftige Gas- (CO_2) Entwickelung hervorrufen.


g
h
d
e
k
a
f
l
b
c

arsenenthaltenden Flüssigkeit nur die $As_2 O_3$ durch Zersetzung des $As H_3$ mittelst Silberlösung zu gewinnen, ist die Einbringung derselben in einem Liebig'schen Kugelapparat*) sehr zu empfehlen, oder noch besser, ein von Herrn Prof. Schulze gebrauchter Kugelapperat zur Bestimmung minimaler Kohlensäuremengen; (siehe landwirthschaftl. Versuchsstationen XII. 1869). Nach Beendigung der Gasentwickelung liesse sich die Flüssigkeit aus dem Kugelapparat leicht herausspülen. Da es sich aber bei meinen Versuchen auch um die Bestimmung der durch $As H_3$ reducirten Silbermengen handelte, war die Anwendung von Cylindergläschen angemessener. Ferner, ist eine Abkühlung der Gasentwickelungsflasche durchaus geboten. Beim Entwickeln von Wasserstoff aus Zn und $H_2 So_4$ entsteht bekanntlich durch Reduction der Letztern, Schwefelwasserstoff und um so mehr „je heisser die den Wasserstoff entwickende Flüssigkeit ist **)." Wie sehr das Auftreten dieses Gases das Ergebniss einer Untersuchung auf As, sowohl im Marsh'schen Apparate ***), als namentlich bei Anwendung der Silberlösung, beeinträchtigen würde, bedarf keiner weiteren Ausführung. Erwähnen will ich hier, dass Fordos und Gélis****) die Ersten waren, welche die Entstehung von Schwefelwasserstoffgas bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Zink („purifié et ne contenant aucune trace de sulfures") beobachteten*****). Dieselben machten auch auf die in solchem Falle bei Gegenwart einer Arsen enthaltenden Flüssigkeit mögliche und von ihnen constatirte Bildung von Schwefelarsen aufmerksam, welches, wie bekannt, vom Marsh'schen Apparat nicht angezeigt wird.

Ich kehre, nach dieser Einschaltung, zu der Beschreibung des Versuches zurük. Hatte die anfängliche Gasentwickelung abgenommen, so wurde eine neue Portion der Schwefelsäure zugesetzt (die Einführungsröhre aber nach jeden Zusatz durch den Quetschhahn geschlossen) und der Zufluss der Säure immer so geregelt, dass die Entwicklung nicht zu heftig wurde. Die Silberlösung wurde immer dunkler, braunschwarze Flocken wirbelten durch die Flüssigkeit in b. und setzten sich gegen das Ende der Reaction, also beim langsamen Durchströmen des Wasserstoffgases allmälig

---

*) Jaquelain liess, bei seinen oben erwähnten Versuchen mit Goldchorid, das Arsenwasserstoffgas durch eine Liebig'sche Röhre passiren, welche 6 Kugeln hatte. Berzelius, Jahresb. 1845. S. 267.

**) Kolbe, in den Annal. der Chem. u. Pharm. CXIX. 175. (1861).

***) Otto, Lehrb. etc. S. 602, accentuirt dabei bloss die durch die Erwärmnug der Flüssigkeit mögliche Entstehung von zu viel Wasserdampf.

****) Comptes rendus T. XIII. p. 437. (August 1841).

*****) Diese Notiz ist Kolbe entgangen, da dieser Gelehrte (a. a. O. S. 174) sagt: „Weniger bekannt scheint es zu sein und habe ich nirgends eine Angabe darüber gefunden, dass auch die Schwefelsäure unter Umständen eine gleiche Reduction erfährt" (wie die schweflige Säure durch nascirenden Wasserstoff)

als brauner bis schwarzer Niederschlag zu Boden. Die Gasentwickelung dauerte 8—9 Stunden, meistens aber noch länger, indem der Apparat mittags in Gang gesetzt, über Nacht stehen blieb und erst am andern Morgen auseinander genommen wurde. Der Inhalt der Röhrchen i. und k. und derjenigen der Gläschen b. und c. wurde in ein Bechergläschen vollständig hineingespült und letzteres im Wasserbade erwärmt; der Niederschlag geht hierbei aus der braunen in eine graue Modification über. Auch gelingt es dadurch, das feinvertheilte Silber besser zusammenzuballen, so dass es sich beim Filtriren und Auswaschen nicht so stark wie die braune Modification auf dem Filter in die Höhe zieht. Die Filtration geschah immer durch ein bei 100° getrocknetes feines Filterchen von bekanntem Gewicht; der Niederschlag gut ausgesüsst, mit dem Filter bei 100° getrocknet und dann gewogen. Man erfährt auf diese Weise das Gewicht des Silbers. Das Filtrat, welches die bei der Zersetzung der Höllensteinlösung durch $As H_3$ entstandene arsenige Säure enthielt, wurde mit etwas Salpetersäure versetzt, bis fast zum Kochen erhitzt (im Kölbchen), und dann mittelst der Chamäleonlösung titrirt. Dieses geschah auf folgende Weise: Der heissen Flüssigkeit wurde aus einer Bürette Chamäleonlösung, tropfenweise und unter Umschwenken des Kölchens zugesetzt, bis erstere eine deutlich rothe Farbe angenommen, also übersättigt war; durch Zutröpfeln von 10 C. C. (= 0,02 Grm.) Oxalsäurelösung reducirt und die jetzt im Ueberschuss in der klaren farblosen Flüssigkeit existirende Oxalsäure durch Chamäleonlösung zurücktitrirt. Da der Titre der Letztern gegen die Oxalsäurelösung festgestellt war, so zeigte die Anzahl der im Ganzen verbrauchten C. C. Chamäleonlösung, weniger den zur Oxydation der 10 C. C. Oxalsäurelösung benöthigten, die Menge des zur Ueberführung der arsenigen Säure in Arsensäure verwandten Kaliumpermanganates an. Ich will hier die dabei stattfindende Berechnung an einem Beispiele (Versuch 9), anführen:

2 Aeq. Uebermangansäure sind zur Ueberführung von 5 Aeq. Oxalsäure in CO_2 erforderlich: $2\,K\,MnO_4 = K_2O + 2\,MnO + 5\,O$;

$$2\,K\,MnO_4 = 5\,C_2\,H_2\,O_4 + 2\,H_2\,O$$
$$(2 \times 158)\ 316 = 630\ (5 \times 126).$$

Gesetzt, es wurden 2,51 C. C. Chamäleonlösung zur Oxydation von 10 C. C. Oxalsäurelösung verbraucht, so entsprechen diese 0,01003 Grm. Kaliumpermanganat; denn:

630 : 316 = 0,02 Grm. (= 10 C. C.) Oxalsäure : x ; x = 0,01003,

1000 C. C. der Chamäleonlösung enthalten somit $\left(1000 \times \frac{0{,}01003}{2{,}51}\right)$ = 3,996 Grm. Kaliumpermanganat. Wenn 2,51 C. C. dieser Lösung = 0,02 Grm. Oxalsäure sind, so ist 1 C. C. = 0,00796 Grm. Oxalsäure. Nun erfordert 1 Molokül $As_2\,O_3$ 2 Sauerstoff, um in $As_2\,O_5$ übergeführt zu werden, also gerade so viel als 2 Aeq.

Oxalsäure zur Oxydation zu Kohlensäure benöthigen; es verhält sich demnach:
2 Oxalsäure : 1 $As_2 O_3$ = 0,00796 : x,
(2 × 126) 252 : 198 = 0,00796 : x; x = 0,00626 Grm., oder kürzer: 6,26 Mgr. arsenige Säure entsprechend 1 C. C. Chamäleonlösung. Da nun bei Versuch 9., wo 0,05 Grm. in die Entbindungsflasche gebracht wurden, zur Bestimmung der arsenigen Säure im Filtrate vom Silberniederschlag, einschliesslich der zur Oxydation der zugesetzten 10 C. C. Oxalsäurelosung nöthigen Anzahl C. C., zusammen 10, 18 C. C. Chamäleonlösung verbraucht waren, so sind 10,18 — 2,51 (für 10 C. C. Oxals.) = 7,67 C. C. Chamäleonlösung. Diese mit 6,26 Mgr. multiplicirt, ergiebt 0,048 Grm. arsenige Säure statt der ursprünglichen 0,05 Grm. Nach dieser Berechnungsart sind alle im Folgenden mittellst dieser Titrirungsmethode, die von nun an hier B heissen möge, erzielten Ergebnisse, ermittelt.

Ich kann unmöglich weiter gehen, ohne über diese volumetrische Bestimmungsweise einige Worte zu sagen. Das Verhalten der Uebermangansäure gegen die niedern Oxydationsstufen des Arsen etc. hat bekanntlich Veranlassung zu einer ausgedehnten Polemik zwischen Kessler und Lenssen gegeben.*) Da dieser Gegenstand seine Erledigung gefunden hat, so will ich davon nur das erwähnen, welches zu dem von mir benutzten Verfahren in einiger Beziehung steht. Lenssen (Zeitschr. f. analyt. Chemie II. 171) sagt: „Nach meinem System ist die Wirkung des Chamäleons auf $As_2 O_3$ annormal, d. h. arsenige Säure und Chamäleon zersetzen sich nicht Schritt für Schritt nach einer und derselben Zersetzungsgleichung; dennoch zweifle ich nicht, dass ein Ueberschuss von $Mn_2 O_7$ die arsenige Säure völlig in $As O_5$ überführen wird, und es würde durch Hinzuziehung eines geeigneten Reductionsmittels sich hierauf eine neue titrimetrische Restmethode gründen lassen.“ Und Kessler (a. a. O. S. 386) präcisirt die Ergebnisse seiner Untersuchungen in dem Satze: „arsenige Säure wird durch Uebermangansäure vollständig und in kürzerer Zeit als durch Chromsäure oxydirt. Die Uebermangansäure wird dabei jedoch theils zu Oxyd, theils zu Oxydul reducirt. Das Verhältniss in welchem beide Oxydationsstufen entstehen, ist theils von der Concentration, theils von der Art des Zusammentretens des Oxydations- und Reductionsmittels abhängig; daher die Reaction zu einer volumetrischen Bestimmung des Arsens nicht geeignet. Bei Gegenwart von Schwefelsäure kann man jedoch durch doppeltes Zurücktitriren mittelst Eisenoxydul und Uebermangansäure, die arsenige Säure genau bestimmen.“

Bei dem von mir, auf Veranlassung des Herrn Prof. Schulze,

---

*) Der Schluss dieser Polemik ist in Fresenius' Zeitschrift f. analyt. Chem. II. 383 ff. Ueber diesen Gegenstand siehe ferner diese Zeitschrift I. 329 u. 362; II. 169 und 280 ff.

angewandtem Verfahren findet ein ähnliches Verhältniss statt, indem dabei die $As_2 O_3$ nicht direct dnrch die Chamäleonlössung, sondern indirect, nämlich dadurch bestimmt wird, dass man die zur Reduction des Ueberschusses des Uebermangansäure angewandte Oxalsäure mittelst der Chamäleonlössung titrirt. Da nun einerseits ein Ueberscsuss von Kaliumpermanganat die arsenige Säure vollständig oxydirt, andererseits auch die Wirkungen der titrirten Chamäleon- und Oxalsäurelösungen auf einander bestimmt und präcise sind, so ist die Brauchbarkeit dieser Methode von vornherein evident. Dieses wurde auch durch Vorversuche bestätigt. 50 Mgr. arsenige Säure wurden unter denselben Bedingungen, unter welchen sie sich bei der Zersetzung des $As H_3$ durch Silberlösung befinden, mit Chamäleon etc. titrirt, und man erhielt im Mittel von 6 Versuchen 49,8 Mgr. $As_2 O_3$. Um zu sehen inwieweit der Grad der Verdünnung, so wie der grössere oder geringere Gehalt an freier Säure (Salpetersäure, da solche bei der Zersetzung des Silbernitrats durch $As H_3$ entsteht) von Einfluss ist, stellte ich einige Versuche an, welche ergaben, dass die Menge der verbrauchten Chamäleonlösung bei Zusatz von ½, 1, 2. . . 5 C. C. officineller Salpetersäure nur unbedeutende Schwankungen zeigte, während eine Verdünnung der Flüssigkeit von 100 auf 200 C. C. einen Mehrverbrauch von 1 Proc. an Chamäleon zur Folge hatte. Es ist daher bei diesen Versuchen angemessen, die $As_2 O_3$ enthaltende saure Silberlösung so wenig verdünnt wie möglich der Titrirung zu unterwerfen und namentlich ist dabei zu betonen, dass man die Feststellung des Titres der Chamäleonlösung vor dem Titriren, mit einem der $As_2 O_3$ Silberlösung gleichen Wasservolum anstelle. Dass beim Erhitzen der Silberlösung vor dem Titriren der $As_2 O_3$, dieselbe in die höhere Oxydationsstufe, wie sie Lassaigne (oben S. 12) durch Eindampfen erhalten hat, überginge, ist bei solcher Verdünnung, bei der geringen Menge der freien Säure und bei der Temperatur von circa 90° nicht zu befürchten. Ob der Vorzug, den Dragendorff (a. a O 55) dem Silbersulfat vor dem salpetersauren Salz behufs Zersetzung des $As H_3$ giebt, auf eine ähnliche Berücksichtigung, oder auf andere Erfahrungen, beruht, ist mir nicht behannt.

Bei den folgenden 9 Versuchen wurde jedesmal 0,05 Grm. $As O_3$ (10 C. C. der Lösung) und 10—14 Grm. Zink angewandt; die Dauer der Gasentwickelung blieb sich bei allen 9 ziemlich gleich (circa 18 Stunden). Das durch Arsenwasserstoffgas (aus 0,05 Grm. $As_2 O_3$) reducirte Silber, sollte nach der oben Seite 10 angeführten Zersetzungsgleichung, wo 6 Ag einem $As H_3$ entsprechen, 0,3272 Grm. betragen. Denn $As_2 O_3$ gibt bei der Zersetzung 2 $As H_3$ oder 198 geben 156 (2 × 78),

1.) 198 : 156 = 0,05 : x; x = 0,03939 $As H_3$

2.) ($As H_3$) 78 : (6 Ag) 648 = 0,03939 : x; x = 0,32724 Ag.

Angewandt 0,05 Gr. $As_2 O_3$, entspricht 0, 3272 Grm. Ag.

No.	arsenige Säure. erhalten Grm.	Differenz in Proc.	Silber. erhalten Grm.	Differenz in Proc.
1.	0,0476	— 4,8	0,3310	+ 1,16
2.	0,0453	— 9,4	0,3290	+ 0,55
3.	0,0470	— 6,0	0,3251	— 0,64
4.	0,0469	— 6,0	0,3280	+ 0,24
5.	0,0455	— 9,0	0,3389	+ 3,50
6.	0,0485	— 3,0	0,3294	+ 0,67
7.	0,0456	— 8,8	9,3168	— 3,20
8.	0,0475	— 5,0	0,3430	+ 4,80
9.	0,0480	— 4,0	0,3378	+ 3,20
		Im Mittel:		
	0,0469.	— 6,2.	0,3310.	+ 1,16.

Aus dieser Tabelle ersieht man:

1., Dass man nicht alle angewandte arsenige Säure wieder erhält und im Mittel dieser 9 Versuche über 6 Proc. Verlust erleidet. (Ich will jedoch hier bemerken, dass spätere, auch mit 50 Mgr. $As_2 O_3$ angestellte Versuche, die ich aber gleich hier folgen lassen werde, sowie solche mit noch kleinern Mengen ausgeführte, kleinere Differenzen ergaben und mag der grössere Ausfall bei den ersten auf Rechnung meiner anfänglichen Ungeübtheit zu setzen sein. Denn wiewohl die Operationen bei diesen Versuchen leicht auszuführen sind und keine besondere Kunstfertigkeit erfordern, so ist doch auch dabei Uebung und „Einexerciren" nöthig).

2.) Entspricht weder die gefundene Silbermenge der theoretisch berechneten, noch steht sie zur gewonnenen $As_2 O_3$ in einem bestimmten Verhältniss. Sie übersteigt mehr oder weniger fast durchgängig, sowohl die nach der Zersetzungsgleichung erforderliche, als auch, in noch höherem Grade, die der mittelst Titrirung ermittelten $As_2 O_3$ entsprnchende Quantität Ag.

Auch die in nachstehender Tabelle zusammengestellten Versuche, wo die Mittelwerthe der erhaltenen $As_2 O_3$ der angewandten Menge näher stehen, zeigen in dem Verhältniss des Silbers zur arsenigen Säure dieselbe unerquickliche Unregelmässigkeit.

Angewandt 0,05 Grm. $As_2 O_3$, entspricht 0,3272 Grm. Ag.

No.	arsenige Säure. erhalten Grm.	Differenz in Proc-	Silber. erhalten Grm.	Differenz in Proc.
10.	0,0492	— 1,6	0,3334	+ 1,9
11.	0,0499	— 0,2	0,3323	+ 1,5
12.	0,0491	— 1,8	0,3245	— 0,8
13.	0,0496	— 0,8	0,3340	+ 2,0
		Im Mittel:		
	0,0494.	— 1,1.	0,3310	+ 1,6.

Die nur zufällige Uebereinstimmung dieses Mittelwerthes an Ag mit dem der vorigen Tabelle, abgerechnet, wird man unter den eben gebrachten Daten vergeblich nach einer Gesetzmässigkeit suchen und auch in der folgenden Tabelle sicherlich keine finden.

No.	arsenige Säure. erhalten Grm.	Differenz in Proc.	Silber. erhalten Grm.	Differenz in Proc.	Bemerkungen.
14.	0,0243	— 2,8	0,1746	+ 6,7	angew. 0,025 Grm. $As_2 O_3$
15.	0,0245	— 2,0	0,1705	+ 4,2	entspricht 0,1636 Grm. Ag.
	0,0244	— 2,4	0,1725	+ 5,4	im Mittel.
16.	0,0099	— 1,0	0,0700	+ 7,0	angew. 0,01 Grm. $As_2 O_3$
17.	0,0100	— —	0,0601	— 8,1	entspricht 0,0654 Grm Ag.
18.	0,0097	— 3,0	0,0740	+ 13,1	
	0,0098	— 1,3	0,0680	+ 4	im Mittel.
19.	0,0046	— 8,0	0,0355	+ 8,5	angew. 0,005 Grm. $As_2 O_3$ entspricht 0,0327 Grm. Ag.

Die Mittelwerthe an $As_2 O_3$ in vorstehender Tabelle zeigen, mit Ausnahme der Versuche 16—19, eine, wenn auch mit der Abnahme der angewandten Substanz nicht ganz proportionale Verminderung. Ich stellte daher einen Versuch mit 1 Decigramm $As_2 O_3$ an, um einen etwaigen Einfluss der angewandten Quantität auf die Genauigkeit des Resultates zu constatiren, und erhielt statt

0,1 Grm. $As_2 O_3$ entsprechend 0,6544 Grm. Ag:
20.) nur 0,0984 „ „ und 0,6644 „ „
= — 1,6 Proc. „ und — 1,5 Proc. „

Man sieht, diese Differenz von 1,6 Proc. übeersteigt, wenn auch nur um ½ Proc. den Mittelwerth von 1,1 Proc., bei den Versuchen 10—13, wo nur eine halb so grosse Gewichtsmenge arseniger Säure verwendet wurde. Eine Unregelmässigkeit ist also auch in dieser Beziehung vorhanden und wird aus nachfolgender Zrsammenstellung leicht ersehen.

Arsenige Säure.

Versuche.	angewandt Mgr.	Mittelwerth. erhalten Mgr.	Differenz in Proc.
1. (20)	100	98,40	— 1,6
9. (1—9)	50	46,90	— 6,2
4. (10—13)	50	49,45	— 1,1
2. (14—15)	25	24,40	— 2,4
3. (16—18)	10	9,87	— 1,3
1. (19)	5	4,60	— 8,0

Liess sich die Ursache des Ausfalls an arseniger Säure bei jedem einzelnen der angeführten Versuche weder controliren noch beseitigen — so z. B. konnte ich weder durch die grössere oder geringern Zerkleinerung des in die Gasentwickelungsflasche eingebrachten gekörnten Zinks, noch durch langsame oder raschere Gasentwickelung übereinstimmende Regelmässigkeiten in den Resultaten erzielen — so war doch die fehlende $As_2 O_3$ nachzuweisen. Da nämlich einerseits die im Laufe der Zeit etwa eingetretene Veränderung eines Theiles der $As_2 O_3$ Lösung in Arsensäure ohne Einfluss auf die Ergebnisse sein musste, andererseits von dem entwickelten Arsenwasserstoffgase nichts aus dem Gläschen c. entwichen war*), so musste das fehlende As bei den Rückständen des Gasentbindungskolbens und im niedergefallenen Silber zu finden sein, und hier ist es auch nachgewiesen worden. In der von dem geringen Zinkrückstande abgegossenen Zinkvitriollösung war durch $H_2 S$ niemals ein gelber Niederschlag erhalten worden — es war eben keine unzersetzte $As_2 O_3$ mehr in der Lösung. Das niedergeschlagene Silber dagegen enthielt eine leicht nachgewiesene Menge Arsen. Die Silberniederschläge (aus Vers. 1—19) wurden von den schon gewogenen Filtern, so weit es durch Abreiben ging, abgelöst, in möglichst wenig Salpetersäure aufgelöst, das Ag. mit HCl. ausgefällt, filtrirt,

*) Mehrere Stunden auf der Mündung des Gläschen c. gelegenes, mit Silberlösung getränktes Papier, dunkelte nicht.

BaCl zugesetzt (kein Niederschlag entständen), die Lösung erwärmt und Schwefelwasserstoff durchgeleitet. Der gelbe bei 100° getrocknete Niederschlag wog 30 Mgr., welche circa 24 Mgr. arsenige Säure entsprechen. Diese Bestimmung macht, da nicht alles Silber von den Filtern abgelöst wurde, keinen Anspruch auf Genauigkeit. Im Ag. Niederschlag von Versuch 20., bei welchem ca. $1^1/_2$ Mgr. fehlten, für sich wie oben behandelt, konnte kein As naehgewiesen werden.*) — Auch in den Zinkrückständen (von Vers. 1—20) wurde die Gegenwort von As constatirt, indem dieselden in kochender alkalischer Lösung mit K MnO_4 oxydirt, dann angesäurt wurden und die entstandene $As_2\ O_5$ mit Schwefelwassersoff gefällt wurde.

Um die bei den erwähnten Versuchen nach B bestimmten Mengen arseniger Säure zu controliren, wurde auf folgende Weise verfahren. Ans der verdünnten, die $As_2\ O_5$ enthaltenden Lösung, wie sie noch warm von der Titrirung mit Chamäleon war, wurde das Ag mit verdünnten Salzsäure ausgefällt, abfiltrirt, das Filtrat im Wasserbad erwärmt und die $As_2\ O_5$ „nach den Regeln der Kunst“ gefällt, abfiltrirt und mit $H_2\ S$ haltigem Wasser ausgewaschen. Dann wurde der gelbe Niederschlag in verdünnter Kalilauge gelöst, die Lösung im Kölbchen, unter Kochen mit Kaliumpermangauat oxydirt (starkes Schäumen) bis die Flüssigkeit eine ganz deutlich violette Färbung angenommen; die überschüssige Uebermangensäure mit Ameisensäure (oder Alkohol) reducirt, absetzen lassen, die obenstehende klare Flüssigkeit abfiltrirt, den Niederschlag (Manganhyperoxydhydrat?) ausgewaschen, eingeengt, die alkalische Flüssigheit mit verd. Schwefelsäure, unter Austreibung der Kohlensäure, schwach sauer gemacht, essigsaures Natron zugesetzt, nahe zum Kochen erhitzt und mit essigsaurer Uranlösung titrirt. Dies Verfahren mag hier für die Folge C heissen. Der Titre der Uranlösung war: 18,7 C. C. = 0,1 Grm. Phosphorsäure; 1 C. C. der Lösung entsprach demnach 5,347 Mgr. $P_2\ O_5$

$P_2\ O_5 : As_2\ O_5 = 142 : 230\ ;\ 5{,}347 \times \frac{230}{142} = 8{,}660$ Arsensäure, welche 1 C. C. der Uranlösung gleichwerthig sind und welche, nach dem Ansatz: 230 : 198 = 8,660 : x, auch 7,455 Mgr. arseniger Säure entsprechen. Die Arsensäure — enthaltenden Lösungen von Versuch 12.) und des später zu erwähnenden Versuchs 27.) nach C behandelt, ergab:

12.) 6,54 C. C. Uranlösung × 7,455 = 0,0480 Grm. $As_2\ O_3$ statt 0,0491 = — 2,2 Proc.

27.) 6,10 C. C. Uranlösung × 7,455 = 0,0454 Grm. $As_2\ O_3$ statt 0,0476 = — 4,6 Proc.

*) Dadurch ist die, im Gegensatze zu der Behauptung Simon's (oben S. 7): das niederfallende Silber enthalte kein As., gemachte Erfahrung Lassaigne's (oben S. 11), dass dies doch der Fall sei, bestätigt. Simon musste wohl nur kleine Mengen solchen Silberniederschlages zur Prüfung verwandt haben.

Nach dem oben Gesagten haben wir die in den Zinkrückständen und Silberniederschlägen qualitativ nachgewiesenen Arsenmengen, als das Aequivalent für die bei den Versuchen (1—20) fehlende Quantität arseniger Säure, anzusehen. Diese Verminderung an arseniger Säure ist eine Thatsche; die Erklärung der Ursache derselben wohl möglich, aber nicht in erschöpfender Weise. Der Chemismus in der brausenden, von Gasbläschen getrübten Flüssigkeit im Entwickellungskolben, ist wie mit einem Schleier verhüllt. Kann man einerseits wohl durch Abwechsellungen und Abänderungen im Zusatz der Schwefelsäure und arsenigen Säure, Abkühlung des Gefässes, vielleicht auch in der Grösse und Menge der Zinkstückchen, Mittel zur Beeinflussung der Resultate und somit Anhaltepunkte zur Aufklärung des Vorganges erzielen, so kommen andererseits bei diesem chemischen Processe Factoren in's Spiel, die sich der Berechnung und Direction des Chemikers zum grössten Theile, wenn nicht ganz, entziehen — ich meine den Einfluss, den der Molekularzustand des Zinks auf die Entwickelung des Gases ausübt,*) sowie das dem Chemiker noch immer nicht ganz entschleierte Bild der elektrochemischen Vorgänge beim Zusammenbringen der arsenigen Säure mit dem Zink in saurer Flüssigkeit. In diesem Falle löst sich das reine Zink, wie bekannt, weit rascher auf als für sich allein bei Gegenwart einer starken Mineralsäure und hält dann einen Theil des Arsens zurück, welches durch das später sich entbindende Wasserstoffgas kein As H_3 mehr giebt.

Diesen Einfluss, den die Gegenwart elektronegativer Metalle auf die Gasentwickelung und somit auf das Ergebniss des Versuchs ausübt, betont, lag es nahe, die Anwenduug eines mit einem negativen Metalle zur galvanischen Kette verbundenen Zinks zu versuchen — ein Gedanke, den ich der Auregung des Herrn Prof. Schulze zu verdanken habe. Ich stellte daher einige Versuche, unter sonst gleichen Verhältnissen, an, wobei ich theils zum Zink, vor dem Einbringen der Lösung der $As_2 O_3$ in die Flasche a, ein Paar Tropfen von Platinchloridlösung zusetzte, theils von vornherein verplatinirtes Zn. in den Kolben a. brachte. Das Zn. wurde verplatinirt, indem zu demselben im Kolben etwas Wasser, dann ein Paar Tropfen $PtCl_4$-Solution und darauf verdünnte Schwefelsäure zugesetzt wurde; es trat Gasentwickelung auf und das Zink bedeckte sich rasch mit einem schwarzen Ueberzug. Es wurde dann mit Wasser gut abgespült, der Kolben in das Gefäss f. gebracht u. s. w. Der Zusatz der verdünnten Schwefelsäure, nachdem die $As_2 O_3$ hinzugegeben ist,

*) Otto. Lehrb. d. Chem. 4. Auflg. II. 157 sagt: „Von grossem Einflusse ist hierbei (bei d. Gasentwickelung) indess der Molekularzustand des Metalls. Bei eben ausreichender Hitze geschmolzen wirkt es weit langsamer anf die Säuren, als wenn es bei Rothglühhitze geschmolzen wurde, und in beiden Fällen wird es nach rascher Abkühlung schneller von den Säuren gelöst. (Bolley, Annal. der Chemie u. Pharm. Bd. XLV. S. 294)."

muss in ganz kleinen Portionen geschehen, da bei Gegenwart des Pt. die Gasentwickelung sehr stürmisch wird.

Ich gebe in folg. Tab. die Zusammenstellung der Resultate:

Angewandt 0,05 Grm. $As_2 O_3$, entspricht 0,3272 Grm. Ag.

No.	arsenige Säure. erhalten Grm.	Differenz in Proc.	Silber. erhalten Grm.	Differenz in Proc.	Bemerkungen.
21.	0,0241	— 51,8	0,1605	— 50,95	Zusatz von $PtCl_4$.
22.	0,0269	— 46,2	0,1841	— 43,73	
23.	0,0495	— 1,0	0,3222	— 1,53	Das Zn. verplatinirt.
24.	0,0495	— 1,0	0,3292	+ 0,61	
25.	0,0282	— 43,6	0,1859	— 43,18	Zusatz von $PtCl_4$.

Diese Ergebnisse sind eclatant, und auf den Versuch gestützt, ist die Erklärung leicht zu geben. Die Differenz von 43,6 bis 51,8 Proc. (im Mittel der 3 Versuche 47,2 Proc.) an arseniger Säure, rührt von der Bildung von Arsenplatinmetall her, welches durch die Einwirkung des Arsenwasserstoffgases auf die im Kolben a. befindliche kleine Menge von $PtCl_4$-Solution, entsand, und welches weder von der verdünnten Schwefelsäure gelöst, noch von dem später sich entwickelnden Wasserstoffgase zersetzt werden konnte.*) Diese schwarzen Zinkrückstände von den Versuchen 21, 22 u. 25 nach C. behandelt und mit Uranlös. titrirt ergaben 52,6 Mgr. $As_2 O_3$, rechnet man dazu die 12 Mgr. $As_2 O_3$, die ich aus den Flüssigkeiten, über diesen Rückständen, durch $H_2 S$ und dann nach demselben Verfahren (C.) gewonnen habe, so erhält man 63,6 Mgr., anstatt der fehlenden 79,2 Mgr. arsenige Säure. Dagegen sind die Resultate bei 23.) u. 24.) wo bei jedem Versuche bloss $^1/_2$ Mgr. fehlt, befriedigend zu nennen: es hat sich hier eben, da die Polarität des Zinks von vornherein durch das Verplatiniren gesättigt war, kein Arsen abscheiden und somit für das Ergebniss verloren gehen können.

Von dieser Ansicht ausgehend, war es angerathen, auch das Verhalten des gewöhnlichen, im Handel vorkommenden Zinks zu probiren, da gewöhnlich in demselben elektronegative Metalle vor-

*) Es fällt nicht, (wie es oben S. 6. Anmerkung heisst): Platin und arsenige Säure bleibt in Lösung, sondern das As verbindet? sich mit dem Platin. — Simon (a. a. O. S. 568) giebt an, dass Chlorplatin mit Sb. H_3 respective As H_3., Niederschläge von Antimon und Platin, resp. Arsen und Platin bildet und dass dabei die Metalle aus ihren Gasen vollkommen absorbirt werden.

handen sind.*) Bei den beiden folg. Versuchen 26.) u. 27.), unter sonst gleichen Verhältnissen ausgeführt, wandte ich je 15 Grm. in Stückchen geschnittenen käuflichen Zinkblechs an; bei 26.) ohne, bei 27.) mit Zusatz von 0,05 Grm. $As_2 O_3$, und erhielt:

26.) 0,0012 Grm. arsenige Säure und 0,0126 Grm. Silber.

27.) 0,0476 „ „ „ „ 0,3281 „ „

Bei 27.) ergiebt sich demnach ein Minus von 4,8 Proc. $As_2 O_3$ und ein Ueberschuss von 0,27 Proc. Ag.; aber Ersteres wird noch grösser und Letzterer verringert sich, wenn man berücksichtigt, dass das Zink selbst 1,2 Mgr. $As_2 O_3$ (= 0,9 Mgr. As) enthielt, welches von den 47,6 arseniger Säure, sowie die den 1,2 Mgr. entsprechende Silbermenge von den 0,3281 Mgr. Ag des Versuchs 27.) abgezogen werden müssen. Kurz, wir stehen auch hier vor einem scheinbar verworrenen Verlauf des chem. Processes

Ich wende mich jetzt an eine andere Reihe von Versuchen welche ich, ähnlich der Anwendung des $PtCl_4$., mit Zusatz von Silbernitratlösung angestellt habe. Nachstehende Tabelle bringt die dabei erzielten Resultate.

Angewandt 0,05 Grm. $As_2 O_3$, entspricht 0,3272 Grm. Ag.

No	arsenige Säure. erhalten Grm.	Differenz in Proc.	Silber. erhalten Grm.	Differenz in Proc.	Bemerkungen.
28.	0,0501	+ 0,2	0,3294	+ 0,67	Zusatz von ein Paar
29.	0,0496	— 0,8	0,3201	— 2,17	Tropf. Ag. lösung z Zn.
30.	0,0501	+ 0,2	0,3288	+ 0,49	Das Zn. versilbert.
31.	0,0499	— 0;2	0,3264	— 0,24	

Die kleine Abweichung in der Silbermenge bei Vers. 29.) abgerechnet, lassen diese Resultate nichts zu wünschen übrig, und die Versilberung des Zinks ist daher bei solchen Untersuchungen sehr zu empfehlen. Dass der Zusatz des Silbernitrats als Lösung zum Zink, gegenüber der Anwendung schon vorher versilberten Zinks, fast gar keinen Unterschied in der Genauigkeit der Ergebnisse zur Folge hat, ist leicht zu erklären. Die in den Kolben gebrachte kleine Menge Silbersolution, wird, wie es im Gläschen b. des Appa-

*) „Arsenik ist sehr viel seltener in dem Zink enthalten, als man auf Grund von Prout's Angabe anzunehmen pflegt.“ Ueb. d. Beimengungen d. käufl. Zinks. Jour. f. prakt. Chem. 1861. 242. (Nach Eliot u. Storer in Memoirs of the Amer. Acad. of Arts etc. New. Ser. VIII. 57).

rat esgeschieht, durch den sich entwickelnden Arsenwasserstoff zersetzt, in metall. Silber und arsenige Säure, welche durch ferner nascirendes Wasserstoffgas in Arsenwasserstoffgas übergeführt wird: auf diese Weise wird die ganze Menge der zugesetzten arsenigen Säure wiedergewonnen.

Die aus diesen 4 Versuchen nach dem Titriren nach B. resultirenden Flüssigkeitsmengen wurden vereinigt, das Ag. ausgefällt, filtrirt, auf dem Wasserbade etwas eingeengt, durch H_2 S mit allen Cautelen ausgefällt und abfiltrirt. Der gelbe Niederschlag: As_2 S_3 + x. S. nach C., behandelt und mit Uranlösung titrirt. Es wurden verbraucht: 8,78 C. C. Uranlösung; Diese × 7,455 ergiebt 196. 35 Mgr. anstatt der ursprünglich angewandten (4 × 50). 200 Mgr. arsenige Säure, und demnach ein Minus 1,8 Proc.

Experimente mit kleineren Quantitäten As_2 O_3, bei Anwendung von versilberten Zink, ergaben folgende, in nachstehender Tabelle zusammengestellte Resultate.

No.	arsenige Säure. erhalten Grm.	Differenz in Proc.	Silber. erhalten Grm.	Differenz in Proc.	Bemerkungen.
32.	0,0122	— 3,2	0,0836	+ 2,20	angew. 0,0125 Grm. As_2 O_3 entspricht 0,0818 Ag.
33.	0,0119	— 4,8	0,0830	+ 1,46	
34.	0,0097	— 3,0	0,0680	+ 3,97	angew. 0,01 Grm. As_2 O_3 entspricht 0,0654 Grm. Ag.
35.	0,0092	— 8,0	0,0660	+ 0,91	
36.	0,0099	— 1,0	0,0688	+ 5,20	

Diese Zahlen stehen an Genauigkeit denen der vorigen Tabelle nach; berücksichtigt man aber die geringe Menge der angewandten Substanz, sowie den Umstand, dass das Maximum der Differenz: 8 Proc., eine Grösse ist, welche Otto,*) bei seinen Versuchen zur quantitativen Ermittelung des mittelst der Reductionsröhre des Marsh-'schen Apparates gewinnbaren Arsens, nur bei „grosser Sorgfalt" im im Experimentiren, erzielt hat — so sind obige Resultate befriedigend zu nennen; umsomehr, da diese Versuche nicht mehr Sorgfalt ausgeführt wurden, als man auf eine quantitative Bestimmung gewöhnlich aufwendet.

Am Schlusse dieser Reihe von Versuchen stellte ich noch einen mit 0,05 Grm. As_2 O_3 an, um zu sehen, welchen Einfluss kurze

*) Otto, Lehrb. d. anorg. Chem. 4 Aufl. II. S. 609 und Ausmitt. d. Gifte 1867. S. 74.

Dauer des Versuchs, also sehr rasches Entwickeln des Gases, auf die Zersetzung des As H_3 durch Höllensteinlösung ausübt. Ich wandte dabei 11 Grm. versilbertes Zink an; die Entwickelung war sehr heftig; gegen Ende des Versuchs, er dauerte nur $1\frac{1}{2}$ Stunde, benutzte ich concentrirtere Schwefelsäure als gewöhnlich; die Temperatur des Wassers im Gefässe f. von 14° C., stieg nach 25 Minuten auf $18\frac{1}{4}$°, eine halbe Stunde später hatte es 21° ereicht, welchen Grad es bis zum Ende des Versuchs, wobei alles Zink aufgelöst war, behielt. Ich erhielt:

37.) 0,0480 Grm. $As_2 O_3$ = — 4 Proc.
und 0,3337 „ Ag = + 2 „ Differenz.

In der in a befindlichen Flüssigkeit entstand, nach Beendignng des Versuchs, durch Einleiten von $H_2 S$ nach 24 Stunden, ein deutlicher Niederschlag von Arsensulfid; es sind also die 50 Mgr. in den $1\frac{1}{2}$ Stunden nicht völlig zersetzt worden. Ich will hier noch Folgendes hinzufügen. Nach Figuier*) sollen 50 Grm. Zink in der Gasentbindungsflasche des Marsh'schen Apparates mit 7fach verdünnter Schwefelsäure und der arsenenthaltenden Substanz zusammengebracht werden etc., und dann heisst es: „Nimmt nach ein bis zwei Stunden, während welcher Zeit wo möglich alles Zink in der Flasche consumirt sein muss, der Metallring im Rohre nicht mehr zu, so lässt man die Röhre erkalten" etc. Diese Angabe beruht enrweder auf einen Irrthum, oder es hat sich ein Druckfehler in die Notiz eingeschlichen; denn während sich bei meinem letzten Versuch 11 Grm. versilb. Zink in Schwefelsäure von mindenstens 1 : 4, in $1\frac{1}{2}$ Stunden bei sehr starker Gasentwickelung auflösten, sollen dies, nach Figuier, 50 Grm. Zink in 7fach verdünnter Schwefelsäure in derselben Zeit thun. Dabei muss aber nothwendig eine ungemein stürmische Entwickelung hervorgerufen werden, so dass der bei weitem grösste Theil des Arsenwasserstoffgases unzersetzt durch die Reductionsröhre durchgejagt würde. — Ferner will ich zu diesem Versuche noch bemerken, dass ich in den Apparat A. noch ein, dem Gläschen b gleiches, Silberlösung enthaltendes Cylindergläschen eingeschaltet habe, so dass das Arsenwasserstoffgas jetzt 3 Gefässe passiren musste. Um nun demselben die Ueberwindung des so vermehrten Druckes zu erleichtern, verlängerte ich die Röhre d., da sonst die über dem Quetschhahu h stehende Flüssigkeitssäule, die durch aufsteigenee Gasbläschen im Trichterrohre gebildete Gassäule, beim Oeffnen des Quetschhahns, nicht niederzudrücken vermocht hätte und ein Entweichen von Arsenwasserstoffgas unvermeidlich gewesen wäre. Die Anbringung eines dritten, Silbersolution enthaltenden Gefässes geschah, um dem bei der heftigen Gasentwinkelung möglichen Entweichen des giftigen Gases, vorzubeugen. Es ist hier am Platze, ein Paar Worte darüber zu sagen. Wie bekannt, liegt im

*) Pharmaceut. Centralblatt 1841. S. 877. (Aus Journ. de Pharmacie 1840. S. 614).

Arsenwasserstoffgase „so viel verborgenes Gift.“ Gehlen, ist ein Opfer dieses mörderischen Gases geworden*); auch Prof. Brittan in Dublin erlag demselben, da er es, für Wasserstoffgas haltend, einathmete. Sonnenschein (a. a. O. S. 154) zählt mehrere Fälle von Vergiftung auf, wo der Tod nach 24 Stunden resp. 8 Tagen nach geschehner Einathmung geringer Mengen dieses Gases eintrat und einen Fall, wo ein Nickelfabrikant, der Nickelspeise durch Zink und Schwefelsäure aufschliesen wollte und dss dabei auftretende Gas einathmete, heftig erkrankte durch ärztliche Behandlung aber gerettet wurde.**) Simon, der viel mit diesem Gase operirt hat, sagt:***) „Bei den besten Vorsichtsmassregeln kann man sich, besonders wenn man sich länger mit Arsenikwasserstoffgas zu arbeiten genöthigt sieht, nicht ganz der Einwirkung desselben entziehen. Bei mir zeigte sich dieselbe nicht in Kopfschmerzen, Schwindel, Uebelkeit, sondern in hartnäckiger Verstopfung und Unverdaulichkeit.“ — Obwohl ich mich auch längere Zeit mit diesem Gase beschäftigt habe — ich habe circa 50 Versuche mit Apparat A. angestellt, deren mehrere Resultate mir aber später beim Titriren nach B. verloren gegangen sind — so kann ich nicht sagen, schädliche Wirkungen davon verspürt zu haben. Wenn der Apparat in allen Theilen gut schliesst, die Silberlösung im Ueberschuss und die Gasentwickelung nicht zu heftig ist — etwa 2—3 Mal so rasch wie die der Kohlensäure bei der organ. Elementaranalyse ist angemessen — so ist man vor entweichendem Arsenwassenstoff sicher, da das Silbernitrat jede Spur des Gases zersetzt. Allerdings gab es Tage, wo ich bei meinen Arbeiten einen leichten Grad von Narkose empfand, aber — und dies muss ich hinzufügen — nur an den Tagen, wo ich auch viel mit dem mir höchst widerlichen Schwefelwasserstoffgase arbeitete.

Ich will hier auf die Anwendung der Silberlösung und auf einen Apparat zur Ermittelung der Gegenwart der Wasserstoff — und anderer Veraindungen des Arsens in gewissen Räumlichkeiten, aufmerksam machen. Mit solchem qualitativen Nachweis könnte mrn auch die quantitative Bestimmung verbinden. — Die grosse Schädlichkeit des Aufenthaltes in mit arsenikhaltigen Tapeten etc. (Scheele-'sches,- Schweinfurther - Grün) bekleideten Räumen ist Thatsache;

---

*) Geb. 1775 in Butow in Pommern, gestorb. 15. Juli 1815 als Prof. d. Chemie in München, nachdem er am 6. Juli 1815 das Arsenikwasserstoffgas bereitet, „und es prüfend eine geringe Menge davon zufällig einathmete.“ Biographie Gehlens in Buchner's Rep. f. d. Pharm. I. 435.

**) Auch Dr. H Eulenberg in seinem Werke „Lehre von den schädlichen und giftigen Gasen“ bringt einige sehr intressante Fälle acuter und chronischer Vergiftung mit As H_3 (§ § 146 u. 147).

***) A. a, O. S. 564.

fraglich ist es nur, ob neben den von der Tapete etc. mechanisch abgelösten, als Stäubchen in der Luft suspendirten Theilchen, auch eine flüchtige Verbindung und speciell welche, vorkommt. Bei Sonneuschein (a. a. O. S. 153) figurirt dieser flüchtige Körper als „(Arsenikwasserstoff?)“, da ihm bei einem Versuch, wo er die Luft einer feuchten, mit starkarsenikhaltiger Tapete bekleideten Parterrestube mehrere Stunden lang durch ein an einer Stelle glühend gemachtes Glasrohr mittelst eines Aspirators durchsog, allerdings einen deutlichen Arsenspiegel zu erhalten, aber die Natur dieser flüchtigen Verbindung, wie er bemerkt, nicht festzustellen gelang. (Die in die Röhre eintretende Luft war vorher durch eine Waschflasche gegangen). Ueber die Natur dieser Verbindung ist man noch nicht im Klaren, und viele Chemiker negiren überhaupt die Möglichkeit der Entstehung von Arsenwasserstoffgas in solchen Räumlichkeiten. Dragendorff (a. a. O. S. 46) bemerkt: „Sind die Wände eines solchen (mit arsenhaltigen Farben decorirten) Raumes auch zugleicher Zeit feucht, so nimmt man oft einen unangenehmen knoblauchartigen Geruch wahr, als dessen Ursache man durch chemische Zersetzung entstandenes Arsenwasserstoffgas bezeichnet. Letzeres soll unter Einfluss der Feuchtigkeit, des Kalkes der Wand und der organischen Substanzen, mit deren Hülfe die Farben fixirt werden (Leim, Gummi etc.), aus dem arsenigsauren Kupferoxyde entstehen. Den directen Nachweis, dass hier in der That Arsenwasserstoff die Ursache der Erkrankung sei, hat man vorläufig nicht führen können; auch das war bisher unmöglich direct chemisch zu beweisen, dass eine flüchtige Arsenverbindung in der Luft vorhanden. Ob dort, wo auf einer Wand Scheel'sches Grün in Form von Oelfarbe aufgetragen, von der Entstehung von Arsenwasserstoffgas gesprochen werden kann, muss ich dahin gestellt sein lassen. Die mechanische Ablösung der Farbe ist hier nicht zu befürchten.“

Um nun in solchen feuchten, Arsenikverbindungen enthaltenden Räumen (auch in zoologischen Cabinetten), die etwaige Anwesenheit von Arsenwasserstoff zu ermitteln, schlage ich folgenden Apparat vor, der neben dem Vortheil: zugleich die in der Luft schwimmenden Theilchen des Scheele'schen Grüns (respective der arsenigen Säure) zu bestimmen, auch noch den Vorzug vor der obenerwähnten Anwendung der Reductionsröhre besitzt, dass man ihn sich selbst überlassen kann und er keine anhaltende Beaufsichtigung erfordert. Er ist folgendermassen beschaffen. Vier Cylindergläschen a, b, c, d, wie b im Apparat A., mit doppeldurchbohrten Kautschukstopfen und entsprechenden Glasröhrchen versehen, stehen miteinander in Verbindung; die ins erste Gläschen a durch die Einführungsröhre (die oben einen kleinen Trichter trägt) eintretende Luft wird durch einen mit dem letzten Cylindergläschen d verbundenen Aspirator durch alle 4 hindurchgesogen. a enthält Natronlauge, b Bleizuckerlösung, c und d Höllensteinlösung (verdünnte). Gesetzt, die fragliche Luft enthielte

Stäubchen arseniger Säure, Schwefelwasserstoff- und Arsenwasserstoffgas, so würde erstere von der Natronlauge zurückgehalten und gelöst werden, ebenso der Schwefelwasserstoff, ganz oder theilweise; unabsorbirtes H_2S würde in der Bleilösung einen Niederschlag geben und anwesendes Arsenwasserstoffgas von der Silbersolution zersetzt werden. Hätte sich, nach längerer Zeit in den Gläschen eine hinreichende Menge Niederschlag gebildet, so würde der Apparat in der Mitte, zwischen b und c auseinander genommen, in c uud d der Ag Niederschlag bestimmt und die gelöste arsenige Säure nach B titrirt werden. Mit a und b dagegen, die dann für sich ein Ganzes bildeten, würde man so zu verfahren haben: durch die Trichterröhre etwas Schwefelsäure nach a zufliessen lassen, wodurch H_2S entweichen, welches in b von der Bleilösung zersetzt werden, während in a etwa gelöst gewesene arsenige Säure als Schwefelarsen niederfallen würde. Aus den Niederschlägen in a und b könnte man, nach bekannten Methoden, die arsenige Säure und den Schwefelwasserstoff berechnen.

Ich habe allerdings selbst keine Versuche in dieser Richtung angestellt; ich kann mir aber keine Hindernisse vergegenwärtigen, die sich dem glatten Verlaufe eines solchen Experiments in praxi entgegenstellen könnten. Ich habe mich bei diesem Vorschlag auf das von Simon* beobachtete indifferente Verhalten der essigsauren Bleilösung und der Kalilauge gegen das Arsenwasserstoffgas gestützt, und angenommen, dass die eventuelle Zersetzung der Silberlösung ein Beweis für die Anwesenheit von AsH_3 sein müsste, nicht aber auch von einer andern flüchtigen, jetzt noch unbekannten Arsenverbindung herrühren könnte.

---

*) Nach Simon (a. a. O. S. 564 u. 567) sind essigsaure Bleilösung uud kaustische Alkalien ohne Wirkung auf AsH_3, „ebensowenig frischbereitetes Schwefelwasserstoffwasser, auch dann nicht, wenn dem Wasser Kali oder Ammoniak zugesetzt wird.“ Auch nach Meissner (Journ. f. prakt. Chemie Bd 25, S. 244. (1842) wirken die Alkatien nicht auf Arsenwasserstoffgas. — In neuerer Zeit hat auch Dragendorff (Jahresbericht von Kopp u. Will 1866) dies bestätigt.